

# イオンビーム分析法によるNb/Cu多層膜の構造評価 と多層膜中の水素分析に関する研究

著者	山本 春也
号	1852
発行年	1998
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10659">http://hdl.handle.net/10097/10659</a>

やまもと しゅんや

氏 名 山 本 春 也

授 与 学 位 博 士 (工学)

学位授与年月日 平成 11 年 1 月 13 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 2 項

最 終 学 歴 平成 3 年 3 月

東北大学大学院工学研究科原子核工学専攻前期課程 修了

学位論文題目 イオンビーム分析法による Nb/Cu 多層膜の構造評価と  
多層膜中の水素分析に関する研究

論文審査委員 主査 東北大学教授 山口 貞衛 東北大学教授 山田 幸男  
東北大学教授 石井 慶造

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序論

多層膜材料の開発において、原子層レベルで界面が平坦な多層膜の作製法および界面構造の評価、構成元素の周期性の評価に関する新しい実験手法の開発が必要とされている。また、金属多層膜の物性が水素を吸蔵することにより変化することが知られているが、多層膜中の水素の存在状態と物性の関係に関しては明らかにされていない。

本研究では、互いに固溶しないため原子層レベルで平坦な界面が形成されることが期待される Cu と Nb から成る多層膜を研究対象とし、(1)電子ビーム蒸着法により $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上へ Nb 膜ならびに Cu/Nb 多層膜を作製して、単結晶膜が成長する実験条件を明らかにすること、(2)RBS/チャネリング法および重イオン RBS 法による単結晶多層膜の構造評価技術の高度化を図ること、(3)イオン励起 2 次電子測定による新しい結晶性の評価法の検討を行ない、単結晶膜の表面構造の評価法としての確立を図ること、(4) $^{15}\text{N}$  共鳴核反応法および重イオンを用いた反跳粒子検出法の実験条件の最適化を行い、Nb/Cu 多層膜中の水素濃度分布を数十 nm の深さ分解能で測定するための手法を確立すること、を研究の目的とする。

## 第2章 高速イオンビーム分析法の原理と実験装置

多層膜の構造評価および膜中の水素濃度分布測定は、日本原子力研究所・高崎研究所のイオン照射施設にある 3 MV タンデム加速器および 3 MV 静電加速器に接続されているイオンビーム解析装置を用いて行った。本章では、ラザフォード後方散乱(RBS)法の測定原理、 $^{15}\text{N}$  共鳴核反応( $^{15}\text{N}$ -NRA)法の測定原理、重イオン反跳粒子検出(ERD)法の測定原理およびイオンビーム解析装置の概要を記述した。

## 第3章 電子ビーム蒸着法による Nb, Cu/Nb 単結晶膜の作製

Nb 膜は、 $10^{-8}$  Torr 台の真空下で電子ビーム蒸着法により基板温度および蒸着速度を制御しながら種々の単結晶基板 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , diamond) 上に成膜を行った。その結果、基板温度  $750^\circ\text{C}$  以上の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上に蒸着速度  $0.1\text{ nm/sec}$  で Nb 膜の成膜を行うことにより、結晶性の高い Nb 単結晶膜が得られた。さらに Nb 単結晶膜 (厚さ  $3\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ ) の電気抵抗を測定し、超伝導遷移温度の膜厚依存性と結晶性による影響について検討した。

Cu/Nb 単結晶多層膜の成膜条件に関しては、蒸着速度を  $0.1\text{ nm/sec}$  とした場合、Nb(110)膜上の Cu(111)膜の成膜には  $200^\circ\text{C}$ 、そして Cu(111)膜上の Nb(110)膜の成膜には基板温度  $500^\circ\text{C}$  で蒸着することにより、Cu(111)/Nb(110)単結晶多層膜の作製が可能であることを示した。さらに  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上に直接単結晶を成膜することが困難な Al, Ni, Pd について、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶上にバッファ層として Nb 単結晶膜を積層した基板に成膜を試みた結果、Al, Ni, Pd の単結晶がエピタキシャル成長する条件を確立することができた。

## 第4章 Cu/Nb 単結晶多層膜のイオンビーム解析

種々の面方位の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上に成膜した Cu/Nb 膜の結晶性および膜と基板の間の方位関係を  $^4\text{He}^+$  ( $1.5\sim 2.7\text{ MeV}$ ) を用いた RBS/チャネリングおよび X 線回折法により評価した。イオンビーム分析法と X 線回折法を互いに相補的な分析法として用いることにより、信頼性の高い多層膜の構造評価が可能になった。

本研究より得られた Cu/Nb 膜と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板との方位関係を表 1 に示す。これらの結晶方位の単結晶多層膜において最も結晶性のよいものは、Cu(fcc 構造)および Nb(bcc 構造)の最

密面が基板と平行になるように積層した Cu(111)/Nb(110)多層膜であった。さらに RBS/チャネリング測定により、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板との界面付近および Nb/Cu 界面近傍に格子のミスマッチによると考えられる数原子層の結晶の乱れが存在することがわかった。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) 基板上に成膜した Nb(140 nm)/Cu(42 nm)/Nb(48 nm)多層膜からの後方散乱スペクトルを図 1 に示す。2.1~2.3 MeV のエネルギー領域に現れる最表面の Nb(140 nm)層からの散乱ピークでは、表面ピークのほかに、Cu(42 nm)層との界面近傍に結晶の乱れによるピークが見られる。また、イオン励起 2 次電子測定による結晶構造を評価する手法について検討を行ない、この方法は短時間で単結晶膜の構造解析が可能な新しい優れた実験方法として利用できることを示した。

表 1 Cu/Nb 多層膜の結晶方位関係

成長方位	面内方位	基板
Cu(111)/Nb(110)	Cu[011]/Nb[001]	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0)
Cu(001)/Nb(001)	Cu[110]/Nb[100]	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1102)
Cu(111)/Nb(111)	Cu[211]/Nb[110]	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
Cu(311)/Nb(211)	Cu[011]/Nb[111]	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1010)

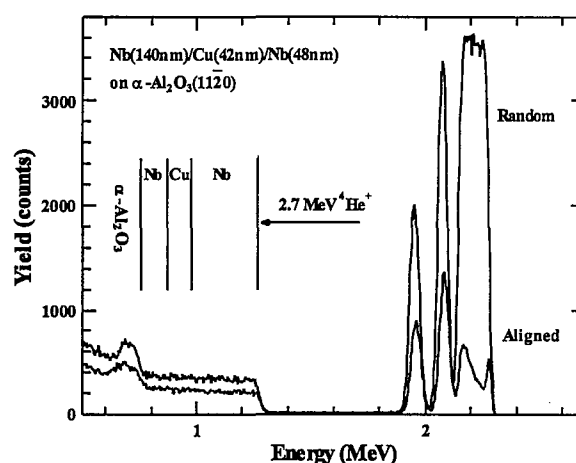


図 1 Nb(140 nm)/Cu(42 nm)/Nb(48 nm)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板からの後方散乱スペクトル。  
解析ビーム: 2.7 MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup>

$^{15}\text{N}$  共鳴核反応法による多層膜中の水素濃度分布測定を行うために、深さ方向の尺度と分解能を評価する上で不可欠なパラメータである  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギーストラグリングと阻止能を種々の金属(Si, Ti, Ni, Cu, Nb, Pt, Au)について実験的に評価した。そして、これらの測定値を用いて多層膜中の水素濃度分布をシミュレーションする計算コードを作成した。図2に表面側より2, 5, 10, 20 nm 厚の Nb 層の間に 20 nm 厚の Cu 層を挿入し、気相—固相反応により水素を添加した多層膜の水素濃度分布の測定結果とシミュレーション計算による濃度分布の比較を示す。水素は Nb 層中にのみ存在し Cu 層中には殆ど固溶していない。また、各 Nb 層の水素濃度が同じと仮定したシミュレーション結果は実験値より高い値を示す。これは Nb 層中の水素固溶濃度が、Nb 層の膜厚の減少に伴ない減少していることを示している。膜厚による水素固溶濃度の変化は多層膜の積層順序に無関係であることから、この現象は、格子のミスマッチのために多層膜界面近傍の水素濃度が低下することによるものと考えられる。更に、本研究では Nb 単結晶薄膜中に固溶している水素原子の格子位置を  $^{15}\text{N}$  の共鳴核反応を利用したチャネリング実験により調べ、薄膜中の水素原子はバルク Nb 中の水素と同様に四面体格子位置に存在することを確認した。

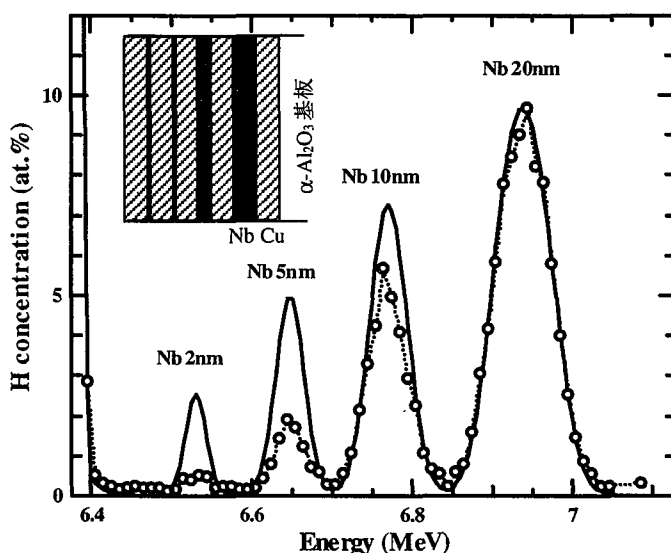


図2  $^{15}\text{N}$ -共鳴核反応法による Nb/Cu 多層膜中の水素濃度分布の実験値(○)とシミュレーション(実線)の比較. シミュレーションは、各 Nb 層の水素濃度が Nb(20 nm)層と同じと仮定した。

## 第 6 章 結論

超高真空中の電子ビーム蒸着法により $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に積層した Nb/Cu 多層膜の結晶状態と成膜条件の関係を調べ、単結晶多層膜がエピタキシャル成長する条件を明らかにした。さらに $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に直接単結晶の成膜が困難な Al, Ni, Pd 膜についても、Nb 単結晶膜をバッファ層として用いることによりエピタキシャル膜の成膜が可能となり、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板において Nb/Cu 以外の金属単結晶多層膜の作製が可能になった。単結晶膜の表面分析法として、イオン励起 2 次電子測定による新しい結晶性の評価法を確立した。さらに詳細な水素濃度分布測定を行なうために、 $^{15}\text{N}$  共鳴核反応法および重イオン反跳粒子検出法による分析法の最適化を行い、約 10 nm の深さ分解能で水素濃度分布測定が可能であることを示した。本研究で確立した単結晶膜の成膜技術は、界面の平坦性を問題とする軟 X 線多層膜ミラー材料などへの応用が期待できる。さらに重イオンを用いた RBS、ERD、 $^{15}\text{N}$ -NRA などのイオンビーム分析技術は、界面構造や軽元素の挙動を調べる有効な分析手法になると期待される。

## 審査結果の要旨

多層膜は人工設計の新物質であり、2次元性、界面効果、閉じ込め効果、層間相互作用などを通じて起こる新奇な物性、機能性の発現が期待される。多層膜材料の開発において、原子層レベルで界面が平坦な多層膜の作製法および多層膜の構造の評価に関する新しい実験手法の開発が必要とされている。本論文は、互いに固溶しないために原子層レベルで平坦な界面が形成されることが期待される Cu と Nb からなる多層膜を研究の対象とし、電子ビーム蒸着法により Cu/Nb 単結晶多層膜を  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に初めて成長させた経緯と単結晶多層膜の構造評価のためにイオンビーム分析技術の高度化を行った経緯を纏めたもので、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、本研究における実験方法を述べている。

第 3 章では、種々の結晶方位の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を用い、電子ビーム蒸着法により Nb 膜を成長させ、単結晶が成長する実験条件を明らかにしている。Cu/Nb 単結晶多層膜の成膜条件に関しては、Nb 膜上の Cu 膜の成膜には基板温度 200℃で、そして Cu 膜上の Nb 膜の成膜には基板温度 500℃で蒸着することにより、単結晶多層膜の作製が可能であることを示している。さらに  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板状に直接単結晶を成膜することが困難な Al、Ni、Pd についても、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶上にバッファ層として Nb 単結晶膜を積層した基板に種々の実験条件で成膜を行い、Al、Ni、Pd の単結晶がエピタキシャル成長する条件を明らかにしている。

第 4 章では、種々の結晶方位の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に成膜した Cu/Nb 単結晶多層膜の結晶性の評価と膜と基板の間の結晶方位関係をチャネリング効果を利用するラザフォード後方散乱分光法により検討している。そして最も結晶性のよいものは、双方の最密面が積層する Cu(111)/Nb(110) 多層膜であること、また Cu/Nb 多層膜の界面には格子のミスマッチによる数原子層の結晶の乱れが存在することを明らかにしている。更に、イオン励起 2 次電子の測定により薄膜の結晶構造を評価する方法についても検討を行い、この方法は短時間で単結晶膜の構造解析が可能な新しい優れた実験方法として利用できることを示している。

第 5 章では、多層膜の物性が水素の存在により著しく変化することから、多層膜中の水素の濃度分布を精度よく測定するためにイオンの核反応を利用する水素分析法の実験条件の最適化を行い、10 nm の深さ分解能で水素濃度分布測定が可能であることを示している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に単結晶多層膜がエピタキシャル成長する条件を明らかにすると共に、単結晶多層膜の構造評価のためにイオンビーム解析技術の高度化を図り、多層膜の構造評価が精度よく行えることを示したもので、量子ビーム工学、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。